ÜBER

# DIE INNERE REIBUNG

VON

# ALKOHOLISCHEN LÖSUNGEN

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT

ERLANGEN

VORGELEGT VON

GOTTHILF HAFFNER

AUS ZEILITZHEIM.

ACAD. LIBRARY KIEL

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 2. JULI 1902.

FÜRTH

BUCHDRUCKEREI L. LIMPERT & SOHN

1903.

169

# Einleitung.

Seitdem in den letzten Jahrzehnten die Theorie der elektrolytischen Dissoziation mehr und mehr in den Vordergrund des Interesses getreten ist, sind die Eigenschaften wässriger Lösungen ganz besonders häufig eingehend untersucht worden und man ist dabei zu wichtigen Resultaten gelangt. So konnte man zum Beispiel feststellen, dass Eigenschaften von gelösten Verbindungen sich additiv zusammensetzen aus 2 Grössen, die für die einzelnen Jonen charakteristisch sind, oder dass der Dissoziationsfaktor derselbe ist, gleichviel ob er aus der anomalen Gefrierpunktserniedrigung oder der Siedepunktserhöhung, oder der Leitfähigkeit berechnet war. Nachdem die Verhältnisse bei den wässrigen Lösungen nach allen Seiten hin ziemlich klargelegt und soweit als möglich mit der Theorie in Übereinstimmung gefunden worden sind, ging man dazu über, auch Lösungen in andern Lösungsmitteln z. B. Alkohol zu untersuchen, um zu sehen, ob die bei wässrigen Lösungen so einfachen Verhältnisse auch in diesen Fällen noch bestehen. Allein es hat sich gezeigt, dass jene Gesetze häufig nicht ohne weiteres übertragbar sind auf andere Lösungsmittel, sondern dass hier oft ein ganz anderes Verhalten beobachtet wird.

Um einen Beitrag in dieser Richtung zu liefern, habe ich die innere Reibung von alkoholischen Lösungen untersucht.

Im allgemeinen sind die Eigenschaften der Lösungen solche Funktionen der Konzentration, dass sie mit zunehmender Konzentration entweder stets zu- oder stets abnehmen. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet unter

anderem, wie zuerst Poiseuille und später hauptsächlich Sprung[1]) gefunden hat, die innere Reibung $\eta$ bei den wässrigen Lösungen einiger Salze, bei welchen $\eta$ mit zunehmender Konzentration zuerst ab- und dann wieder zunimmt, also Minima aufweist. Für die Abhängigkeit der innern Reibung wässriger Lösungen von der Konzentration hat Sv. Arrhenius[2]) im Jahre 1887 eine Formel aufgestellt, die seitdem, besonders für (wässrige) Salzlösungen, wiederholt Anwendung gefunden hat und welche bis zu einer gewissen Konzentration vielfach gute, bezw. genügende Übereinstimmung mit der Erfahrung ergab. Wir werden auf diese Formel weiter unten zurückkommen. In der folgenden Arbeit bestimmte ich zunächst die innere Reibung von Lösungen einiger von Sprung untersuchten Salze in Alkohol-Wassergemischen und reinem Alkohol, besonders um zu prüfen, ob sich die von Sprung gefundenen Minima der innern Reibung auch bei alkoholischen Lösungen dieser Salze finden, und ferner zu prüfen, ob die Arrhenius'sche Formel auch für alkoholische Lösungen die Beobachtungen bis zu einem gewissen Grad genügend darstellt. Zu den Versuchen habe ich einen Apparat hergestellt, bei dem eine Verdunstung des Lösungsmittels ausgeschlossen war. Da es sich um alkoholische Lösungen handelt, so musste hierauf besondere Sorgfalt verwendet werden. Es wurden daher mehrfache Vorversuche mit verschiedenen Apparatformen vorgenommen, deren Ergebnisse gleichfalls im folgenden enthalten sind, ebenso wie die Beschreibung des Apparats.

Schliesslich bestimmte ich die innere Reibung von einigen Lösungen andrer Salze und indifferenter Stoffe in absolutem Alkohol; vor allem habe ich einige Versuche von Mühlenbein, der im vorigen Jahre Reibungsminima bei Nichtelektrolyten gefunden hat, nachgeprüft und teilweise bestätigt.

---

[1]) Sprung, Flüssigkeitsreibung von Salzlösungen, Diss. Leipzig 1876.

[2]) Arrhenius, Zeitschrift für physikal. Chemie I, S. 285.

# I. Definition und Methode.

Unter der innern Reibung oder Zähigkeit einer Flüssigkeit versteht man den Widerstand gegen Tangentialzug bei der relativen Bewegung benachbarter Schichten gegeneinander; sie wird gemessen durch den Reibungskoeffizienten.

Der Reibungskoeffizient (Reibungskonstante, Reibungsmodul, Zähigkeitsmodul) ist der Reibungswiderstand für die Flächeneinheit, wenn eine Schicht sich an einer benachbarten mit gleichförmiger Geschwindigkeit um die Entfernung beider Schichten in der Sekunde vorbeibewegt; oder, was dasselbe ist, diejenige Kraft, die notwendig ist, um die Einheit der Fläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einer Schicht in der Entfernung 1 vorüberzuführen.

Folglich ist die Dimension: Kraft durch Fläche mal Entfernung durch Geschwindigkeit: $[cm^{-1}\ gr\ sec^{-1}]$.

Relative innere Reibung oder spezifische Zähigkeit ist das Verhältnis der Reibungskonstanten einer Flüssigkeit bei irgend einer Temperatur zu der Reibungskonstanten des Wassers bei derselben Temperatur, oder auch bei $0^0$; häufig wird sie auch in Prozenten der Reibungsconstanten des Wassers angegeben. Bei Lösungen ist es vielfach gebräuchlich, die innere Reibung der Lösung auf die innere Reibung des Lösungsmittels bei derselben Temperatur zu beziehen.

1., Die Coulomb'sche. Das Prinzip derselben besteht darin, dass man einen aufgehängten Rotationskörper zuerst in Luft und dann in der zu untersuchenden Flüssigkeit schwingen lässt und die durch die Reibung hervorgerufene Abnahme der Schwingungsamplituden beobachtet; aus der Differenz der logarithmischen Dekremente lässt sich die Reibungskonstante berechnen (O. E. Meyer, Grotrian, König u. a.).

2., Die Helmholtz'sche Methode ist gewissermassen die Umkehrung der Coulomb'schen. Man lässt aufgehängte Hohlkugeln oder Holzcylinder einmal leer und einmal mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt schwingen und bestimmt die Differenz der logarithmischen Dekremente in beiden Fällen. (Helmholtz, Piotrowsky, O. E. Meyer, Mützel).

Die beiden genannten Methoden haben den Mangel, dass die Theorie und die Berechnung der Resultate schwierig und unsicher ist und dass man sehr grosse Flüssigkeitsmengen anwenden muss, deren Temperatur dann schwer konstant zu halten ist. Angewendet wurde daher bei weitem am meisten die

3., Die Poiseuille'sche Methode. Bei derselben bestimmt man die Durchflusszeit t eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens W durch eine Kapillarröhre bei gemessenem Drucke P. Poiseuille fand so auf experimentellem Wege das Gesetz:

$$W = C \frac{Pr^4 t}{l}$$

worin r der Radius und l die Länge der Kapillare ist und C eine Konstante bedeutet; in C ist selbstverständlich der Reibungskoeffizient enthalten.

Diese Formel ist später von Stokes, Hagenbach, Neumann theoretisch entwickelt worden. Eine etwas vereinfachte Ableitung sei im folgenden gegeben.

Zur Bestimmung der innern Reibung von Flüssigkeiten wurden bisher 3 Methoden angewendet.

Die Formel ist unter folgenden Annahmen abgeleitet:

1. Die Grösse der Reibung zwischen zwei Flüssigkeitsschichten ist direkt proportional der Grösse der sich berührenden Flächen und der relativen Geschwindigkeit der sich berührenden Schichten (Newton); 2. es wird der ganze Druck zur Überwindung des Reibungswiderstandes verbraucht und es findet nur eine Bewegung in der Richtung der Röhrenaxe statt, aber nicht senkrecht dazu (bei engen und hinreichend langen Röhren treffen diese Annahmen zu); 3. die äusserste an der Röhrenwand liegende Flüssigkeitsschicht ist völlig in Ruhe, d. h. es findet keine Gleitung statt, was mit grosser Annäherung bei allen benetzenden Flüssigkeiten der Fall ist. Die Röhre sei horizontal angeordnet.

Unter diesen Voraussetzungen bewegen sich in der Röhre viele Flüssigkeitszylinder mit verschiedener Geschwindigkeit übereinander hin. Diese Geschwindigkeit nimmt mit abnehmendem Radius zu, ist aber für die ganze Länge und den Querschnitt jedes einzelnen Zylinders die gleiche und ist bei gleichbleibendem Druck auch unabhängig von der Zeit, da sich dann ein stationärer Zustand einstellt.

Da wir nun die in der Zeit t durch die Röhre ausfliessende Flüssigkeitsmenge W bestimmen müssen, wollen wir zuerst ermitteln, wieviel ein einzelner Flüssigkeitszylinder vermöge seiner Geschwindigkeit in der Zeit t beim Ausfluss liefert. Wir betrachten den beliebigen Zylinder mit dem Radius r und der Dicke dr, dessen Geschwindigkeit v sein möge. Alsdann ist sein Querschnitt $2r\pi dr$ und die von ihm in der Zeit t gelieferte Ausflussmenge ist

$$dW = 2\pi r dr v t.$$

Summieren wir die von den einzelnen Zylindern gelieferten Volumina, so erhalten wir das ausfliessende Gesamtvolumen (wobei wir mit $\varrho$ den Radius der Kapillarröhre bezeichnen):

$$W = \int_0^\varrho dW = \int_0^\varrho 2\pi r dr v t = \pi t \int_0^\varrho r v dr \ldots (I)$$

Um diese Integration ausführen zu können, müssen wir v als Funktion von r darstellen.

Wir können dieselbe ermitteln, wenn wir die algebraische Summe der an dem betrachteten einzelnen Flüssigkeitszylinder wirkenden Kräfte $= 0$ setzen; dies ist wirklich der Fall, denn der Zustand ist stationär. Diese Kräfte sind:

1., die auf den Flüssigkeitszylinder in positiver Richtung wirkende, treibende Kraft K, die durch den Überdruck P auf der einen Seite der Röhre veranlasst ist; es ist $K = P.\ 2\pi r dr$.

2., die vom nächst innern vermöge der Reibung (in positiver Richtung) ausgeübte Kraft R und

3., die in entgegengesetzter Richtung vom nächst äussern Zylinder veranlasste Reibungskraft $R_1$.

Es muss demnach sein

$$K + R + R_1 = 0;$$

Da aber $R_1 = -(R + dR)$, so wird die Gleichung: $K - dR = 0$ und wenn wir für K den Wert einsetzen:

$$P.\ 2\pi r dr = dR, \text{ daraus:}$$

$$2P\pi \int r dr = \int dR$$

$$\pi P r^2 = R + C.$$

Da für $r = 0$, $R = 0$ wird, so ergibt sich $C = 0$ und wir erhalten

$$\pi P r^2 = R \ldots (II).$$

Es ist nun noch die Grösse R zu bestimmen.

R ergibt sich aus der Definition des Reibungskoeffizienten $\eta$, wobei wir dv die relative Geschwindigkeit der beiden benachbarten Schichten, dr den Abstand der Schichten, l die Länge der Röhre heissen wollen:

$$R = -2\pi r l \eta \frac{dv}{dr}$$

dies setzen wir ein in (II):

$$\pi P r^2 = - 2\pi r l \eta \frac{dv}{dr} \text{ oder}$$

$$dv = - \frac{P}{2l\eta} r dr; \text{ durch Integration:}$$

$$v = - \frac{P}{2l\eta} \frac{r^2}{2} + C$$

Die Konstante bestimmt sich aus Voraussetzung (4); für $r = \varrho$ ist $v = 0$, also $C = \frac{P\varrho^2}{4l\eta}$;

folglich: $$v = \frac{P}{4l\eta} (\varrho^2 - r^2).$$

Hiermit ist v tatsächlich als Funktion von r ermittelt.

Tragen wir diesen Wert in (I) ein, so erhalten wir für die in der Zeit t ausfliessende Flüssigkeitsmenge:

$$W = \frac{P\pi t}{2l\eta} \int_0^{\varrho} (\varrho^2 - r^2) r dr = \frac{P \pi t}{2 l \eta} \left[\frac{\varrho^4}{2} - \frac{\varrho^4}{4}\right] \text{ oder}$$

$$W = \frac{\pi P \varrho^4 t}{8 l \eta}$$

Dies ist die Poiseuille'sche Formel (vgl. o.). Bestimmen wir W, t. P, $\varrho$, l experimentell, so ergibt sich daraus der Reibungskoeffizient:

$$\eta = \frac{P \pi \varrho^4 t}{8 l W}$$

welcher, wie man sieht, der Durchflusszeit proportional ist.

Diese Formel darf jedoch nur dann ohne weiteres verwendet werden, wenn die Voraussetzung 2 erfüllt ist, d. h. bei sehr engen und langen Röhren; in diesem Fall sind aber die Durchflusszeiten ausnehmend grosse. Man sieht deshalb von der strengen Erfüllung der genannten Voraussetzung ab und es ist dann ein Zusatzglied zur Formel notwendig, die sogenannte Hagenbach'sche Korrektion [1]). Die Formel wird dann:

---

[1]) Hagenbach, Über die Bestimmung der Zähigkeit, Pogg. Ann. Bd. 109 S. 358 ff.

$$\eta = \frac{P \pi \varrho^4 t}{8 l W} - \frac{s W}{\sqrt[3]{2^{10} \pi g l}} \cdot \frac{1}{t}$$

worin s das spez. Gewicht der untersuchten Flüssigkeit bedeutet.

Aus dem angegebenen Grunde war auch in vorliegender Arbeit eine Korrektion der beobachteten Durchflusszeiten erforderlich; erst die korrigierten Durchflusszeiten können als proportional der Zähigkeit gelten.

## II. Apparate.

### A. Der Reibungsapparat.

Die Löslichkeit der untersuchten Substanzen in Alkohol ist zum grossen Teil eine äusserst geringe, und es musste daher ein Apparat verwendet werden, der auch kleine Unterschiede der innern Reibung erkennen liess. Ich konnte mich deshalb nicht mit dem Ostwald'schen Apparat begnügen, der in neuerer Zeit am meisten verwendet worden ist, und die grossen Vorteile der Einfachheit und der raschen und bequemen Handhabung hat.

Nach mehrfachen Versuchen mit verschiedenen Apparatformen, die zum Teil unten mitgeteilt sind, wurde schliesslich ein Apparat hergestellt, bei dem ganz besondere Vorsichtsmassregeln getroffen waren. Derselbe war im allgemeinen dem Wiedemann'schen nachgebildet, es war aber gleichzeitig das Pribram und Handl'sche Prinzip des Hin- und Zurückfliessens derselben Flüssigkeitsmenge zur Anwendung gelangt. Der Apparat musste ja bei der Flüchtigkeit des verwendeten Lösungsmittels

so eingerichtet sein, dass die Lösungen bei wiederholten Einzelmessungen nicht umgegossen zu werden brauchten. Ein ähnlicher Apparat ist schon vorher von Brückner einerseits und Thorpe und Rodger andererseits und späterhin von Wetzstein verwendet worden. Zwischen 2 senkrecht angeordneten Glasröhren (Fig. 1), in deren Mitte je eine Kugel angeblasen war, am untern Ende eine horizontale Kapillare als Verbindungsstück eingeschmolzen. Oberhalb und unterhalb der Kugel K befanden sich Einschnürungen mit Marken.

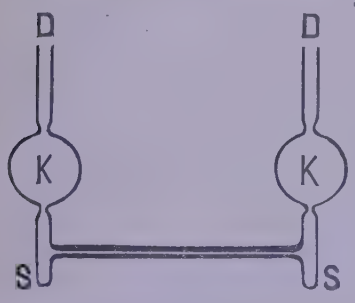



Fig. 1.

Die 2 Glasröhren waren an den beiden untern Enden etwas über den Eingang zur Kapillare verlängert; diese Verlängerungen S dienten dazu, um kleine zu Boden sinkende Staubteilchen aufzunehmen, die sonst in die Kapillare gelangt wären und dort event. Störungen hervorgerufen hätten.

Die oberen Enden D der Glasröhre waren offen nnd wurden während eines Versuches durch Gummischläuche mit dem Apparat in Verbindung gesetzt, der die komprimierte Luft zuführte und im nächsten Absatz beschrieben ist.

### B. Der Druckapparat.

Die komprimierte Luft befand sich wie bei Sprung in einem Glasballon und stand unter dem Druck einer Wassersäule von 70 cm Höhe, deren Niveau durch eine Mariotte'sche Flasche beständig auf gleicher Höhe erhalten wurde. Aus diesem Behälter wurde die Druckluft, um sie völlig zu trocknen, 2 mal durch Chlorcalcium geleitet und dann zum Reibungsapparat durch das aus der Figur 2 ersichtliche Röhrensystem. Das Hauptrohr

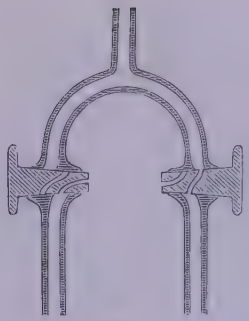


Fig. 2.

teilte sich nämlich in 2 Teile, die mit den 2 Enden des Hauptapparates durch Kautschukröhren verbunden werden konnten. In jeder dieser Seitenröhren befand sich ein Dreiweghahn, der es gestattete, entweder die Druckluft in gerader Richtung durchzulassen, oder das Rohr völlig abzusperren oder den Hauptapparat auf der betreffenden Seite mit der äussern Luft in Verbindung zu setzen. Bei einem Versuch nahmen die beiden Hähne natürlich eine entgegengesetzte Stellung ein.

Ein Versuch wurde nun in folgender Weise ausgeführt: Zunächst wurde der Reibungsapparat eingehend mit Säuren, destilliertem Wasser und Alkohol gereinigt und getrocknet; hierauf wurde er mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und zwar soweit, dass die Flüssigkeit eben soviel über der oberen Marke der linken Kugel als rechts unter der untern Marke der rechten Kugel stand. Dann wurde das linke Ende mit dem Druckluftbehälter verbunden und das rechte mit der freien Luft, und die Zeit mittels eines genauen Chronoskops bestimmt, die zwischen dem Meniskusdurchgang der Flüssigkeit durch die obere und dem durch die untere Marke der linken Kugel verstrich. Man hatte also so die Durchflusszeit des in der linken Kugel enthaltenen Flüssigkeitsvolumens erhalten. Hierauf wurde die Stellung der Hähne umgekehrt, so dass die Flüssigkeit wieder zurückfloss, und wieder an der linken Kugel die Zeit zwischen den Meniskusdurchgängen bestimmt. Auf diese Weise wurde stets die Durchflusszeit genau desselben Flüssigkeitsvolumens beobachtet.

Zwischen der Hin- und Rückflusszeit ergaben sich nur kleine Differenzen, die durch kleine Druckunterschiede auf beiden Seiten veranlasst sind. In diesem Fall ist es gestattet, wie Wetzstein ausführlich nachgewiesen hat, das arithmetische Mittel zwischen Hin- und Rückflusszeit als wahre Durchflusszeit zu nehmen.

**Die Korrektion der Durchflusszeiten** wurde wie bei Sprung durchgeführt. Aus der Hagenbach'schen Formel (S. 9) folgt nämlich (ausführlich bei Sprung, a. a. O. S. 6 und 7) für die korrigierte, der inneren Reibung proportionale Durchflusszeit:

$$t' = t - s \frac{8W^2}{\sqrt[3]{2^{10}\ \pi^2 g P \varrho^4 t}}$$

Die Dimensionen meines Apparates, sowie die zur Berechnung notwendigen Konstanten waren folgende:
Radius der Kapillare: $r = 0{,}0276$ cm
Länge „ „ $l = 19{,}2$ cm
benutztes Flüssigkeitsvolumen (Inhalt der linken Kugel):
$W = 28{,}41$ ccm.
Höhe der Wasserdrucksäule H
zum Teil (anfangs, S. 21 u. 22) = 80 cm
und „ „ (später, S. 25 ff.) = 81,6 cm.

Demgemäss erfolgte die Korrektion der beobachteten Durchflusszeiten nach der Formel:

$$t' = t - s \frac{1346}{t}$$

bezw. (später) $t' = t - s \frac{1319}{t}$

## C. Der Erwärmungsapparat.

Bei dem grossen Einfluss, den die Temperatur auf die innere Reibung hat, wurde besonderes Augenmerk darauf gerichtet, dass die Temperatur im ganzen Apparat möglichst gleichmässig und konstant war. Zu dem Zweck befand sich der Hauptapparat in einem grossen Wasserbad, einem rechteckigen Blechkasten mit Glasfenstern, welcher 18 Liter fasste. Das Wasser, welches auf die gewünschte Temperatur erwärmt worden war, wurde durch einen elektromotorisch betriebenen Turbinenrührer in beständiger Bewegung erhalten.

Um die Wärmeverluste auszugleichen, war seitlich oberhalb des erwähnten Wasserbades ein zweiter Blechkasten angebracht, der mit heissem Wasser gefüllt war. Aus demselben konnte man mittels eines regulierbaren Hahnes soviel heisses Wasser zufliessen lassen, dass die Temperatur des Wasserbades genau konstant blieb. Die gleiche Wassermenge, die so auf der einen Seite zufloss, floss auf der andern Seite durch einen Hahn unten in ein drittes Gefäss wieder ab. Selbstverständlich wurde der Erwärmungsapparat noch fortwährend überwacht.

Die Temperatur des Wasserbades konnte sehr genau an einem Thermometer aus Normalglas, welches in Zehntel Grade geteilt war, abgelesen werden. Dasselbe war von Stützerbach i. Th. bezogen und seine Korrektion nach einem Normalthermometer der physikalisch-technischen Reichsanstalt bestimmt.

### D. Der Weckerapparat.

Da die Durchflusszeiten der Flüssigkeitsmengen meist recht gross waren (durchschnittlich 5—15 Minuten), so war die Gefahr vorhanden, dass man den Moment des Durchgangs des Flüssigkeitsmeniskus durch die Marke verpasste. Um dies zu verhüten, konstruierte ich folgenden Weckerapparat.

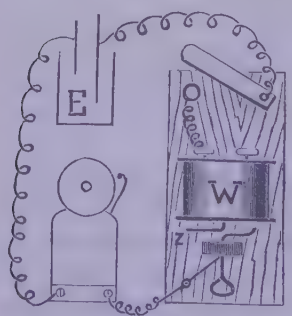


Fig. 3.

Auf einem Brettchen (s. Fig. 3) als Unterlage wurde ein gewöhnlicher Messingwecker befestigt, und das Gehäuse und dadurch das ganze Uhrwerk samt den Zeigern leitend mit einem Ausschalter und dieser mit einem Leclanchéelement verbunden. Gerade vor dem Zifferblatt befand sich ein Holzpflock, durch welchen ein drehbarer Zeiger aus Kupferdraht hindurchging, so dass seine Drehungsaxe genau in der Verlängerung der Axe des Uhrzeigers sich befand und dass er mit dem grossen (Minuten) Zeiger der Uhr in Kontakt kommen konnte. Der

Kupferzeiger war seinerseits mit dem andern Pol des Elementes leitend verbunden und ausserdem in den Stromkreis noch eine elektrische Glocke eingeschaltet. Wurde der Ausschalter geschlossen und berührte der grosse Uhrzeiger den Kupferzeiger, so wurde die Glocke zum Läuten gebracht, so lange, bis der Strom ausgeschaltet wurde. Da man nun die Durchflusszeiten vorher ungefähr abschätzen und nach dem ersten Durchflussversuch genau bestimmen konnte, so war es möglich, den Kupferzeiger am Anfang eines Versuchs mit minutiöser Genauigkeit so einzustellen, dass gerade vor Ablauf der zu erwartenden Durchflusszeit der elektrische Kontakt und das Glockenzeichen erfolgte und so auf das baldige Bevorstehen des Meniskusdurchgangs durch die Marke aufmerksam machte.

## III. Vorversuche.

### A. Gebogene und gerade Kapillaren.

Um Versuche mit verschiedenen Formen von Kapillaren leichter anstellen zu können, liess ich einen Reibungsapparat mit auswechselbaren Kapillaren herstellen (s. Fig. 4).

Derselbe bestand aus 2 gleichen Seitenteilen A, zwischen welche mittels Kautschukschläuche die Kapillaren eingesetzt werden konnten. Der Teil A ist eine Glasröhre mit Kugeln in der Mitte, oberhalb und unterhalb derselben befinden sich Einschnürungen mit Marken, unten ein Staubsack und seitlich unterhalb der Kugel ein Ansatzstück zum Einsetzen der Kapillare. Die oberen Enden der Röhren sind mit dem Druckapparat verbunden.

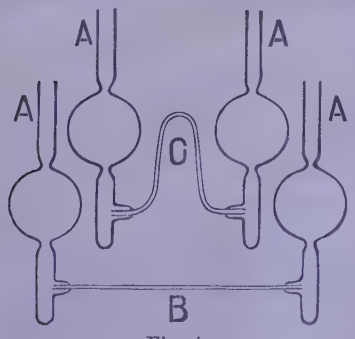


Fig. 4.

Ich setzte zuerst eine (nach oben und eine nach unten) gebogene Kapillare C ein und dann eine gerade B und bestimmte jedesmal die Durchflusszeiten der in der einen Kugel enthaltenen Menge destillierten Wassers bei mehreren Temperaturen. Dieselben sind in folgender Tabelle mitgeteilt, sowie die Mittelwerte aus mehreren Beobachtungen und aus Hin- und Rückflusszeit (H und R).

**1. Kapillare gebogen.**

| 10° | | 20° | | 30° | |
|---|---|---|---|---|---|
| H | R | H | R | H | R |
| 532,8 | 532,4 | 421,0 | 420,8 | 350,2 | 349,4 |
| 533,1 | 533,0 | 421,4 | 421,0 | 349,8 | 350,6 |
| 532 95 | 532,7 | 421,2 | 420,9 | 350,0 | 350.0 |

Mittel: 522,83 Sek. 421,05 Sek. 350,0 Sek.

**2. Kapillare gerade.**

| 10° | | 15° | | 20° | | 30° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | R | H | R | H | R | H | R |
| 481,5 | 481,0 | 423,2 | 421,7 | 371,8 | 368,3 | 358,6 | 359,0 |
| 481,8 | 481,2 | 421,3 | 422,1 | 370.6 | 368,7 | 357,7 | 557,9 |
| 481,7 | 481,1 | 422,3 | 421,9 | 371,2 | 368,5 | 358,25 | 358 45 |

Mittel: 481,4 Sek. 422,1 Sek. 369,85 Sek. 358,35 Sek.

Ich füge hinzu, dass es für das Resultat vollständig gleichgültig war, ob die Kapillare nach unten oder nach oben gebogen eingesetzt wurde. Um nun ein Urteil zu gewinnen über die Zuverlässigkeit der beobachteten Werte und damit über die Brauchbarkeit der verschiedenen Apparatformen, berechnete ich die Verhältnisse der Ausflusszeiten bei 10° und bei 30°, ferner bei 20° und 30°, endlich bei 10° und 20° und verglich dieselben mit den entsprechend berechneten Verhältnissen der von Sprung beobachteten Ausflusszeiten, die wohl mit als die genauesten bisher erhaltenen Resultate anzusehen sein dürften. Auf diese Weise ist klar ersichtlich, wie weit die besprochenen Ergebnisse übereinstimmen. Im folgenden sind diese

Zahlen zusammengestellt und zugleich für jede Zahl die Abweichung gegenüber Sprung in % angegeben.

| | Sprung | gebogene Kapillare | gerade Kapillare |
|---|---|---|---|
| $\frac{t\ 20}{t\ 30}$ | 1,2434 | 1,203<br>Diff. geg. Spr. — 3,5 % | 1,239<br>Diff. — 0,4 % |
| $\frac{t\ 10}{t\ 30}$ | 1,611 | 1,522<br>Diff. geg. Spr. — 6 % | 1,613<br>Diff. + 0,25 % |
| $\frac{t\ 10}{t\ 20}$ | 1,298 | 1,265<br>Diff. geg. Spr. — 2,7 % | 1,302<br>Diff. + 0,3 % |

Aus dieser Tabelle ist deutlich zu sehen, dass die Versuche mit gebogenen Kapillaren von den übrigen ziemlich abweichende Werte liefern (die Abweichungen betragen 2,7 bis 6%), während die mit gerader Kapillare erhaltenen Ergebnisse gut mit den durch Sprung erhaltenen Werten übereinstimmen.

Bei weiteren Versuchen, bei welchen die gebogene Kapillare in den Apparat eingeschmolzen war, ergab sich dieselbe Tatsache. Von einer ausführlichen Wiedergabe dieser letzteren Versuche glaube ich absehen zu können. Aus alldem geht hervor:

**Die Verwendung gebogener Kapillaren ist auch bei relativen Messungen unzulässig.**

Ich füge hinzu, dass dieses Resultat bisherigen Anschauungen in einigen Lehrbüchern widerspricht.

## B. Kreisförmiger und elliptischer Querschnitt der Kapillare.

Um zu sehen, ob die Form des Querschnitts einen Einfluss auf die Messungen hat, erprobte ich einen Apparat, bei dem ich eine Kapillare mit elliptischem Querschnitt hatte einschmelzen lassen. Das Ergebnis der Messungen mit destilliertem Wasser war folgendes:

| 15° | | 20° | | 30° | |
|---|---|---|---|---|---|
| H | R | H | R | H | R |
| 510,2 | 512,8 | 447,8 | 452,3 | 363.1 | 360,1 |
| 509,6 | 510,2 | 446,4 | 452,9 | 363,3 | 360 2 |
| 508,8 | 512.4 | 447,1 | 452,6 | 363.0 | 359.4 |
| 509,5 | 511,8 | | | 361,1 | 359,9 |

Mittel: 510,6 Sek. 449,9 Sek. 361,5 Sek.

Daraus berechnete ich eine ähnliche Tabelle wie oben:

| | Sprung | Kap. mit ell. Querschnitt |
|---|---|---|
| $\frac{t\ 15}{t\ 30}$ | 1,409 | 1,412 Diff. 0,2 % |
| $\frac{t\ 20}{t\ 30}$ | 1,243 | 1,244 Diff. 0,1 % |
| $\frac{t\ 15}{t\ 30}$ | 1,132 | 1,135 Diff. 0,3 % |

Man sieht die Messungen ergeben hier genau dieselben Resultate wie bei kreisförmigem Querschnitte und stimmen mit denen Sprungs überein. Dies wär von vornherein nach der Theorie, die speziell für diesen Fall von Knibbs[1]) entwickelt ist, zu erwarten. Dieser gelangt nämlich unter Voraussetzung eines elliptischen Querschnittes nach eingehender mathematischer Untersuchung für den reduzierten Radius der Röhre zu der Formel $r = \frac{ab}{\sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}}}$, worin a u. b den kleinsteu und grössten Halbmesser bedeutet; eine Röhre mit kreisförmigem Querschnitt vom Radius $\frac{ab}{\sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}}}$ würde also die gleichen Resultate liefern.

[1]) Knibbs, note on recent determinations of the viscosity of water by the efflux method. Read before the royal society of N. S. Wales, September 2, 1896.

## IV. Untersuchung von Sprung'schen Salzen in Alkoholwassergemischen und reinem Alkohol[1]).

Sprung fand, dass die Salze nach ihrem Verhalten in wässriger Lösung sich in 2 Gruppen scheiden lassen.

Zur 1. Gruppe gehören diejenigen Salze, deren Lösungen bei niedrigen Temperaturen schneller, bei höheren langsamer ausfliessen als Wasser. Dabei kommt es bei vielen Temperaturen vor, dass die innere Reibung mit zunehmender Konzentration zuerst sinkt und dann wieder steigt, so dass die Kurven, die die Abhängigkeit der innern Reibung von der Konzentration wiedergeben, Minima aufweisen; diese Minima fallen auf eine um so geringere Konzentration, je höher die Temperatur ist. Zur 1. Gruppe gehören z. B. KCl, KBr, KJ, $KNO_3$, $NH_4Cl$, $NH_4Br$, $NH_4NO_3$.

Zur 2. Gruppe gehören diejenigen Salze, deren Lösungen stets eine grössere innere Reibung haben als Wasser, z. B. NaCl, NaJ, $CaCl_2$, LiCl.

Wenn wir nun zur inneren Reibung der Salzlösungen in Alkoholwassergemischen übergehen, so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass Lösungen in Alkoholwassergemischen mit wenig Alkohol sich in ihrem Verhalten im allgemeinen an die rein wässrigen Lösungen anschliessen werden, denn durch einen kleinen Zusatz eines dritten Körpers dürfte am Verhalten der wässrigen Salzlösungen

[1]) Die im folgenden Abschnitt enthaltenen Beobachtungen habe ich schon früher kurz in der physikal. Zeitschrift II, S. 739 ff. veröffentlicht; doch ist an den damals mitgeteilten Zahlen die Hagenbach'sche Korrektion noch nicht vorgenommen.

nicht sehr viel geändert werden. Dagegen war es ganz zweifelhaft, wie sich Lösungen in absolutem Alkohol oder in Alkohol-Wassergemischen mit grossem Alkoholgehalte verhalten würden.

Ich habe zunächst 2 Repräsentanten der I. Sprung-schen Gruppe, $NH_4Cl$ und $NH_4NO_3$, die verhältnismässig grosse Löslichkeit zeigen, in Alkoholwassergemischen und absolutem Alkohol gelöst untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen mitgeteilt; sämtliche Versuchsreihen sind auch durch die beigegebenen Kurventafeln veranschaulicht.

In den Tabellen bedeutet p den Gehalt an Salz, d. h. die Anzahl Gramm Salz in 100 ccm Lösung, t die der inneren Reibung proportionale Durchflusszeit des benutzten Flüssigkeitsvolumens in Sekunden (also die mit der Hagenbach'schen Korrektion versehene Durchflusszeit).

Bei den Kurven sind die p als Abszissen und die t als Ordinaten aufgetragen. Tabellen und Kurven veranschaulichen also die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration.

Die spezif. Gewichte (s) sind bei 15,56° C bestimmt und auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

Zur Vergleichung seien die Resultate von Sprung (a. a. O. S. 9) bei Lösungen von Chlorammonium in Wasser bei 3 Temperaturen vorangestellt; dieselben können als typisch für die erste Sprung'sche Gruppe gelten. Selbstverständlich bezeichnen hier die t die Durchflusszeiten für den Apparat von Sprung.

| p | t | | |
|---|---|---|---|
| | 10° | 20° | 30° |
| 0 | 475 | 365,6 | 293,0 |
| 3,67 | 463,9 | 361,8 | 292,0 |
| 8,67 | 448,4 | 354,8 | 294,3 |
| 15,68 | 436,9 | 356,2 | 300,1 |
| 23,37 | 437,9 | 365,2 | 309,4 |

## I. Lösungen von $NH_4Cl$.

1. Lösungsmittel: Äthylalkoholwassergemisch mit 21,91 Volumprozent Alkohol. Zum Vergleich sind in folgender Tabelle auch die Werte für Wasser beigefügt.

| p | t | | | | s |
|---|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | 45° | |
| 0 | 702,7 | 495,1 | 367,2 | 283,7 | 0,9742 |
| 8 | 616,5 | 458,7 | 356,4 | 285,6 | 1,0001 |
| 16 | 568,85 | 441,9 | 353,9 | 290,2 | 1,0228 |
| 20 | 556,75 | 438,85 | 355,9 | — | 1,0325 |
| f. Wasser | 340,9 | 268 | 217,3 | — | 1 |

Bei diesen Lösungen wurde die Löslichkeit zuerst durch einen Vorversuch bestimmt, dann durch Abwägen des trockenen Salzes und Auffüllen mit dem Lösungsmittel eine fast konzentrierte (20proz.) Lösung hergestellt und von dieser durch Verdünnung mit Pipetten die übrigen.

2. Lösungen von $NH_4Cl$ in Alkohol von 66,19 Volumprozent.

| p | t | | | s |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 952,8 | 676,8 | 497,7 | 0,8993 |
| 2,5573 | 959,7 | 691,5 | 515,4 | 0,9084 |
| 5,1146 | 963,5 | 704,2 | 533,6 | 0,9172 |
| 7,6720 | 960,7 | 713,2 | 545,9 | 0,9256 |

Die konzentrierteste Lösung ist eine bei ca. 10° gesättigte Lösung, deren Konzentration durch chemische Analyse nachträglich bestimmt wurde; die übrigen wurden durch Verdünnung mit Pipetten hergestellt.

3. Lösungen von $NH_4Cl$ in Alkohol von 82,92 Volumprozent.

| p | t | | | | | s |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | 45° | 55° | |
| 0 | 716,4 | 539,6 | 415,7 | 327,3 | 263,5 | 0,8557 |
| 0,7953 | 742,6 | 560,0 | 431,4 | 341,6 | 273,9 | 0,8568 |
| 1,5906 | 762,0 | 576,6 | 446,3 | 353,1 | 284,1 | 0,8596 |
| 3,1812 | 795,4 | 604,0 | 470,1 | 374,0 | 301,4 | 0,8663 |

Herstellung der Lösungen wie vorhin.

4. Lösungen von $NH_4Cl$ in (nahezu) absol. Alkohol von 99,37 % und dem spez. Gewicht 0,7970.

| p | t | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | 45° | 50° | 55° |
| 0 | 410,1 | 337,7 | 282,2 | 232,8 | 213,1 | 196,1 |
| 0,538 | 449,8 | 367,4 | 301,5 | 251,7 | 229,9 | 212,6 |

Herstellung der Lösungen wie oben. Veränderung des spez. Gewichts wegen der geringen Löslichkeit unmerklich.

## II. Lösungen von $NH_4NO_3$.

1. Lösungsmittel: Alkoholwassermischung mit 78,96 Volumprozent Alkohol.

| p | t | | | s |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 794,0 | 586,9 | 447,2 | 0,8638 |
| 6,36 | 829,7 | 625,2 | 484,6 | 0,8970 |
| 13,83 | 868,5 | 663,9 | 522,4 | 0,9268 |
| 20 | 921,7 | 712,5 | 564,5 | 0,9560 |

Herstellung der Lösungen wie bei I, 1.

2. Lösungen von $NH_4NO_3$ in Alkohol von 91,14 Volumprozent.

| p | t | | | s |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 565,7 | 440,9 | 352,4 | 0,8302 |
| 2,1001 | 616,9 | 481,7 | 383,1 | 0,8387 |
| 4,2002 | 657,8 | 514,5 | 410,1 | 0,8479 |
| 6,3003 | 694,0 | 544,9 | 432,7 | 0,8583 |

Herstellung der Lösungen wie bei I, 2.

3. Lösungen von $NH_4NO_3$ in Alkohol von 99,968 Volumprozent.

| p | t | | | s |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 406,7 | 334,6 | 277,8 | 0,7941 |
| 1 | 448,1 | 367,2 | 302,6 | 0,7993 |
| 2 | 478,6 | 390,8 | 321,9 | 0,8023 |

Herstellung der Lösungen wie bei I, 1.

Wenn wir nun die angeführten Tabellen und die zugehörigen Kurven betrachten, so sehen wir daraus, dass sich die Lösungen bis zu verhältnismässig hohem Alkoholgehalt (vgl. Tab. I, 1) in ihrem Verhalten wirklich ganz an die wässrigen Lösungen (vgl. Sprung) anschliessen, insbesondere bemerken wir, dass auch hier zunächst eine Verminderung der inneren Reibung durch Salzzusatz erfolgt; dass die Minima, wie bei wässrigen Lösungen, auf eine um so geringere Konzentration fallen, je höher die Temperatur ist; dass die Konzentrationskurven nach unten konvex sind und dass sie konvergieren.

Gerade umgekehrt jedoch verhalten sich die Lösungen mit grossem Alkoholgehalte und in reinem Alkohol.

Bei diesen gelten, wie aus den mitgeteilten Tabellen (besonders aus I, 3; II, 2 u. 3) nebst Kurven ersichtlich ist, folgende Regeln:

1. Ein Zusatz von Salz vergrössert in allen Fällen die innere Reibung.

2. Diese Vergrösserung der inneren Reibung mit zunehmender Konzentration ist im Anfang stärker, später weniger stark; also sind die Kurven, die die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration darstellen, nach unten konkav; daraus geht weiter hervor, dass die Arrhenius'sche Formel ($\eta = A^x$; zweiter Differentialquotient $\frac{d^2\eta}{dx^2} = A^x \lg^2 A$ stets positiv), die immer nach unten konvexe Kurven darstellt, hier nicht anwendbar ist.

3. Folglich kann auch kein Minimum stattfinden, vielmehr scheinen Maxima vorkommen zu können (siehe Tabelle I, 2 bei 15° bei der Konzentration 5).

4. Der die innere Reibung vergrössernde Einfluss des zugesetzten Salzes nimmt mit zunehmender Temperatur ab, wie dies sonst nur bei den Lösungen von Nichtelektrolyten in Wasser (Arrhenius

1887) nachgewiesen ist; die Konzentrationskurven divergieren also hier.

Es braucht kaum gesagt werden, dass die Lösungen in mittleren Alkoholwassergemischen einen Übergang bilden müssen zwischen den wässrigen und den hochgradig alkoholischen Lösungen. So haben z. B. die Lösungen von $NH_4Cl$ in 66,19 %igem Alkohol (Tab. I, 2) die vierte der eben aufgezählten Eigenschaften noch nicht, sondern nur die ersten drei. Bei zunehmendem Alkoholgehalte kommt dann auch die vierte zum Vorschein.

Die Lösungen von $NH_4NO_3$ in 78,9 %igem Alkohol verhalten sich fast in jeder Beziehung noch wie wässrige; von den erwähnten 4 Eigenschaften der rein alkoholischen Lösungen ist nur eine einzige, nämlich die erste derselben, schon vorhanden.

Bei den Lösungen von $NH_4Cl$ in absolutem Alkohol (Tab. I, 4) ist wegen der geringen Löslichkeit nur die Erhöhung der inneren Reibung durch Salzzusatz und die Divergenz der Kurven, nicht aber die Krümmung derselben nachweisbar. Doch ist bei den Lösungen von $NH_4NO_3$ in absolutem Alkohol (Tab. II, 3) auch diese zu erkennen.

## V. Untersuchung von Salzlösungen in absolutem Alkohol.

Da es nun ersichtlich ist, dass ein eingehenderes Interesse die Lösungen in reinem Alkohol beanspruchen können, untersuchte ich nun nur noch solche Lösungen.

Bei Mitteilung der diesbezüglichen Beobachtungen will ich damit beginnen, zunächst 2 Salze von sehr geringer Löslichkeit in Alkohol anzuführen, deren innere Reibung in alkoholischer Lösung bestimmt wurde, näm-

lich: **Kaliumnitrat und Chlornatrium,** von denen ersteres der 1., letzteres der 2. Sprung'schen Gruppe angehört.

In der 1. Tabelle sind die Durchflusszeiten für Wasser beigefügt, die für alle folgenden Angaben zum Vergleich dienen.

**Kaliumnitrat.**

Lösungsmittel: Absoluter Alkohol (99,54 Volumprozent).

| p | t | | | s |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 399,0 | 328,6 | 271,8 | 0,7962 |
| 0,024 | 402,9 | 330,4 | 273,1 | |
| Diff. | 3,9 | 1,8 | 1,3 | |
| Wasser: | 334,9 | 262,4 | 212,8 | |

Der Salzgehalt wurde durch Abdampfen im Platintiegel bestimmt. Veränderung des spezifischen Gewichtes wegen der äusserst geringen Löslichkeit unmerklich.

**Chlornatrium.**

Lösungsmittel: Absoluter Alkohol (99,70 Volumprozent).

| p | t | | | s |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 395,7 | 325,7 | 270,6 | 0,7954 |
| 0,15 | 400,5 | 329,6 | 273,2 | 0,7960 |
| Diff. | 4,8 | 3,9 | 2,6 | |

Die Analyse wurde durch Fällen des Chlors mit Silbernitrat ausgeführt. Wegen der sehr geringen Löslichkeit dieser Salze in Alkohol konnte nur eine Lösung untersucht werden und zwar jedesmal die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung. Trotzdem daher die Unterschiede der innern Reibung dieser Lösungen gegenüber derjenigen des Lösungsmittels äusserst geringe sind (sie betragen, wie man sieht, kaum 1%), so konnte ich doch dank der Genauigkeit, die der Apparat gestattet, noch feststellen, dass 1. ein Zusatz von Salz stets die innere Reibung des Lösungsmittels vergrössert und 2. dieser die innere Reibung vergrössernde Einfluss des Salzes mit wachsender Temperatur

abnimmt; die Eigenschaften der Salzlösungen der ersten Sprung'schen Gruppe in absolutem Alkohol finden sich also auch hier.

Um dies deutlicher hervortreten zu lassen, habe ich die Differenzen der Durchflusszeiten des Alkohols und der Lösung in den Tabellen beigefügt.

Im folgenden sollen die Resultate bei einigen besonders interessanten Haloidsalzlösungen mitgeteilt werden und zwar zunächst bei den Lösungen zweier Salze, die sich in vieler Beziehung ähnlich verhalten, nämlich **Chlorlithium und Chlorcalcium.**

Die genannten beiden Salze gehören zur 1. Sprung'schen Gruppe, zeigen also in wässriger Lösung kein Minimum der innern Reibung. Beide zeichnen sich durch verhältnismässig grosse Löslichkeit in Alkohol aus. Wie man aus den folgenden Tabellen sieht, haben ihre Lösungen auch in Bezug auf innere Reibung gemeinsame Eigenschaften.

**Li Cl.**

Lösungsmittel: Alkohol von 99,698 Volumprozent.

| p | t | | | spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 395,7 | 325,7 | 270,6 | 0,7954 |
| 1,996 | 663,4 | 532,2 | 430,1 | 0,8143 |
| 3,991 | 1055,2 | 823.0 | 652,8 | 0,8331 |
| 5,987 | 1650,5 | 1264,5 | 984,6 | 0,8496 |
| 7,982 | 2590,2 | 1943,9 | 1483,4 | 0,8662 |

**$Ca\ Cl_2$.**

Lösungsmittel: Alkohol von 99,39 Volumprozent.

| p | t | | | spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 413,7 | 338,6 | 279,9 | 0,7969 |
| 4,10 | 690,2 | 546,0 | 437,2 | 0,8341 |
| 8,21 | 1267,2 | 961,4 | 750,3 | 0,8702 |
| 12,31 | 2224,8 | 1641,8 | 1236,0 | 0,9060 |

Aus den mitgeteilten Tabellen und den zugehörigen Kurven geht nachstehendes hervor: Wie bei allen alkoholischen Salzlösungen vergrössert auch hier ein Zusatz von Salz stets die innere Reibung des Alkohols.

Von dem Verhalten der I. Sprung'schen Gruppe in alkoholischer Lösung unterscheiden sich die angeführten Lösungen dadurch, dass die innere Reibung mit zunehmender Konzentration immer rascher wächst und dass der die innere Reibung vergrössernde Einfluss des zugesetzten Salzes mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dementsprechend sind die beigegebenen Kurven nach unten konvex und divergieren.

Diese Tatsachen legen die Vermutung nahe, dass bei höherer Temperatur und bei grosser Verdünnung ein Minimum vorhanden sein könnte. Deshalb machte ich einen besonderen Versuch, um dies festzustellen; ich untersuchte eine ganz ausserordentlich verdünnte $CaCl_2$ Lösung bei $55^0$ und fand, dass auch da noch eine (freilich fast unmerkliche) Erhöhung der innern Reibung stattfand. Ein Minimum ist also auch hier nicht vorhanden.

Wenn wir nun das eben geschilderte Verhalten dieser Salze in alkoholischer Lösung mit dem in wässriger vergleichen, so sehen wir, dass die Verhältnisse im allgemeinen die gleichen sind.

Bei der ähnlichen Beziehung zwischen der innern Reibung und der Konzentration in beiden Fällen erscheint es angemessen, auch bei vorstehenden Lösungen die Anwendbarkeit der Formel $\eta = A^x$ zu prüfen, die Arrhenius (s. S. 4) für wässrige Lösungen aufgestellt hat.

Arrhenius — und seinem Beispiel folgen alle übrigen prüft seine Formel in folgender Weise. Er setzt ein einziges aus der Beobachtung erhaltenes Wertepar für $\eta$ (den relativen Reibungskoeffizienten, bezogen auf den des Lösungsmittels) und x (die Konzentration) in die Formel $\eta = A^x$ ein, berechnet daraus A und legt dieses A bei der Berechnung der übrigen $\eta$ zu grunde; diese berechneten Werte vergleicht er dann mit den beobachteten.

Wenn nun die Beobachtung sehr genau und das aufgestellte Gesetz absolut richtig wäre, so wäre gegen ein solches Verfahren nichts einzuwenden. Da aber die Formel, wie von den meisten Beobachtern zugegeben wird, nur als empirische Näherungsformel gelten kann, der keinerlei prinzipielle Bedeutung zukommt, so ist die oben angeführte Berechnungsart von Willkür nicht frei. Man muss offenbar auch die übrigen beobachteten Werte von $\eta$ bei der Berechnung von A mit in Betracht ziehen. Der Grund, warum man dies nicht tat, dürfte allerdings nahe liegen. Nach der Methode der kleinsten Quadrate erhält man nämlich ziemlich verwickelte Gleichungen zur Berechnung von A, falls man mehrere beobachtete Werte von $\eta$ benutzt. Damit die Formel sich den Beobachtungen möglichst genau anschliesst, muss ja A so gewählt werden, dass

$$\Sigma (\eta_i - A^{x_i})^2$$

ein Minimum wird. Dies findet statt, wenn

$$\Sigma (\eta_i - A^{x_i}) x_i A^{x_i - 1} = \Sigma \eta_i x_i A^{x_i - 1} - \Sigma A^{2x_i - 1} x_i = 0$$

ist. Diese Gleichung ist aber im allgemeinen nicht auflösbar.

Arrhenius hat sich deshalb begnügt, wenigstens das grösste beobachtete $\eta$ zur Berechnung von A zu benützen, weil dann, wie er sagt, die Fehler am kleinsten werden.

Es lassen sich aber Mittel finden, die Formel doch etwas mehr der Beobachtung anzupassen. Aus $\eta = A^x$ erhält man $\lg \eta = x \lg A$. Zwischen $\lg \eta$ und x besteht also ein linearer Zusammenhang und man könnte wenigstens einen Wert von A finden, durch den die Abweichungen der $\lg \eta_i$ (beobachtet) von $\lg \eta$ (berechnet) möglichst klein werden. Die Bedingung für A in diesem Falle erhält man, wenn man

$$\Sigma (\lg \eta_i - \lg \eta)^2 = \Sigma (\lg \eta_i - x_i \lg A)^2$$

ein Minimum werden lässt; dies ist der Fall, wenn

$$-2\,\Sigma\,(\lg\,\eta_i - x_i \lg A)\,\frac{x_i}{A} = 0$$

ist; da A nicht $= \infty$ sein kann, kann man den Faktor $\frac{1}{A}$ weglassen, und erhält

$$\Sigma\,\lg\,\eta_i\,x_i = \lg\,A\,\Sigma\,x_i$$

und daraus $\lg\,A = \frac{\Sigma\,x_i \lg\,\eta_i}{\Sigma\,x_i}$.

Ein noch brauchbareres Resultat erhält man, wenn man die Gleichung $\eta = A^x$ nach x auflöst und A so bestimmt, dass die Abweichungen der x möglichst klein werden; man erhält dann $x = \frac{\lg\,\eta}{\lg A}$ und es muss

$$\Sigma\,(x_i - x)^2 = \Sigma\left(x_i - \frac{\lg\,\eta_i}{\lg A}\right)^2$$

ein Minimum sein, d. h. es muss A der Gleichung genügen:

$$-\Sigma\,2\left(x_i - \frac{\lg\,\eta_i}{\lg A}\right)\frac{\lg\,\eta_i}{\lg^2 A}\,\frac{1}{A} = 0$$

Da A nicht $= \infty$ und nicht $= 0$ sein kann, sondern eine endliche Grösse sein muss, kann man die Faktoren

$$\frac{1}{A} \text{ und } \frac{1}{\lg^2 A}$$

weglassen und erhält zur Bestimmung von A:

$$\Sigma\,x_i\,\lg\,\eta_i = \frac{1}{\lg A}\,\Sigma\,\lg^2\,\eta_i$$

und

$$\lg A = \frac{\Sigma\,\lg^2\,\eta_i}{\Sigma\,(x_i \lg\,\eta_i)}.$$

Wird der Wert von A nicht als charakteristische Konstante betrachtet und deshalb auch nicht zu weiteren Schlüssen und Folgerungen benutzt, sondern handelt es sich lediglich um eine rasche Prüfung, ob überhaupt die Arrhenius'sche Formel in Frage kommen kann, so dürfte es schliesslich genügen, wenn einfach das arithmetische Mittel aus mehreren Werten von A, die aus Beobachtungsdaten berechnet sind, zur Berechnung der $\eta$

benutzt wird und die Abweichungen dieser berechneten $\eta$ von den beobachteten festgestellt werden. Dies wird auch für unseren Zweck ausreichen.

Zunächst beziehen wir die innere Reibung der Lösungen auf diejenige des Lösungsmittels bei gleicher Temperatur und finden folgende Werte für $\eta$:

bei **Li Cl**:

| p | $\eta$ | | |
|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° |
| 0 | 1 | 1 | 1 |
| 1,996 | 1,677 | 1,634 | 1,590 |
| 3,991 | 2,667 | 2,527 | 2,412 |
| 5,987 | 4,173 | 3,885 | 3,639 |
| 7,982 | 6,545 | 5,969 | 5,481 |

bei **Ca $Cl_2$**:

| p | $\eta$ | | |
|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° |
| 0 | 1 | 1 | 1 |
| 4,10 | 1,668 | 1,613 | 1,562 |
| 8,21 | 3,063 | 2,839 | 2,681 |
| 12,31 | 5,379 | 4,849 | 4,416 |

Wir wollen nun die Werte von A für die Chorlithiumlösungen bei 25° berechnen; wir finden

aus: $1{,}634 = A_1^{1{,}996}$ $\quad A_1 = 1{,}279$
aus: $2{,}527 = A_2^{3{,}991}$ $\quad A_2 = 1{,}262$
aus: $3{,}885 = A_3^{5{,}987}$ $\quad A_3 = 1{,}254$
aus: $5{,}969 = A_4^{7{,}982}$ $\quad A_4 = 1{,}251$

und als arithmetisches Mittel der $A_i$ zur Berechnung der $\eta$:

$$\mathbf{A = 1{,}262.}$$

Schon aus der Verschiedenheit der A, die um mehr als 2% differieren, sieht man, dass die Exponentialformel hier nicht streng gültig sein kann. Berechnet man aus

dem Mittelwert A die $\eta$, so erhält man folgende Werte, neben denen jedesmal die beobachteten Werte von $\eta$ zum Vergleich stehen; in der 3. Rubrik findet sich die Angabe der Differenzen, in der 4. dieselben in Prozenten.

| p | $\eta$ ber. | $\eta$ beob. | Diff. | in % |
|---|---|---|---|---|
| 1,996 | 1,592 | 1,634 | — 0,042 | — 2,5 % |
| 3,991 | 2,532 | 2,527 | + 0,005 | + 0,2 % |
| 5,987 | 4,031 | 3,885 | + 0,146 | + 4 % |
| 7,982 | 6,412 | 5,969 | + 0,443 | + 7 % |

Man sieht, die Abweichungen sind zu gross, als dass die Exponentialformel verwendet werden dürfte; immerhin erinnert die Kurve, welche die Beziehung zwischen innerer Reibung und Konzentration ausdrückt, stark an eine Exponentialkurve.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man bei den übrigen Chlorlithium- und den Chlorcalcium-Lösungen, wenn man auch bei diesen dieselben Rechnungen durchführt.

### Jodkalium und Jodnatrium.

Jodkalium und Jodnatrium stimmen in vielen Eigenschaften überein; auch in Bezug auf die innere Reibung in alkoholischer Lösung zeigen sie, wie wir gleich sehen werden, ein ähnliches Verhalten. Zunächst seien die Beobachtungsresultate wiedergegeben:

#### 1. Lösungen von Jodkalium.

Lösungsmittel: Alkohol 99,698 Volumprozent.

| p | t | | | spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 395,7 | 325,7 | 270,6 | 0,7954 |
| 0,46 | 402,7 | 331,4 | 273,9 | 0,7988 |
| 0,92 | 408,9 | 336,0 | 277,6 | 0,8022 |
| 1,38 | 413,5 | 338,3 | 280,1 | 0,8055 |

**2. Lösungen von Jodnatrium.**

Lösungsmittel: Alkohol 99,54 Volumprozent.

| p | t | | | spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° | |
| 0 | 399,0 | 328,7 | 271,8 | 0,7962 |
| 8,39 | 577,5 | 467,5 | 382,9 | 0,8674 |
| 16,78 | 754,1 | 604,5 | 491,5 | 0,9387 |
| 25,18 | 948,7 | 753,6 | 610,2 | 1,0100 |

Jodkalium gehört zur 1. Sprung'schen Gruppe, Jodnatrium zur 2., d. h. in wässriger Lösung kommen beim Jodkalium Minima der innern Reibung vor, Jodkalium vermindert also bei gewissen Temperaturen zunächst die innere Reibung des Wassers; Jodnatrium erhöht dagegen die innere Reibung des Wassers, anfangs allerdings sehr wenig, aber bei fortschreitender Konzentration auffallend stark.

Eine Aehnlichkeit mit dem Verhalten der wässrigen Lösungen haben die alkoholischen Lösungen von Jodkalium und Jodnatrium insofern, als in beiden Fällen Jodkalium eine geringe, dagegen Jodnatrium eine sehr grosse Erhöhung der inneren Reibung des Lösungsmittels hervorzubringen vermag.

Im übrigen zeigen beide Salze in alkoholischer Lösung ein merkwürdiges Verhalten, indem nämlich, wie schon ein Blick auf die Kurven zeigt, bei beiden die innere Reibung sehr annähernd eine lineare Funktion der Konzentration ist. Wir können daher leicht eine Formel für die innere Reibung dieser Salze aufstellen. Zu dem Zweck werden zunächst wieder die spezifischen Reibungskoeffizienten wie oben berechnet; in den folgenden Tabellen sind die Werte derselben zusammengestellt:

**Jodkalium.**

| p | $\eta$ | | |
|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° |
| 0 | 1 | 1 | 1 |
| 0,46 | 1,017 | 1,017 | 1,013 |
| 0,92 | 1,033 | 1,031 | 1,026 |
| 1,38 | 1,045 | 1,039 | 1,035 |

**Jodnatrium.**

| p | $\eta$ | | |
|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 35° |
| 0 | 1 | 1 | 1 |
| 8,39 | 1,447 | 1,422 | 1,408 |
| 16,78 | 1,890 | 1,840 | 1,808 |
| 25,18 | 2,377 | 2,293 | 2,245 |

Wir wollen nun für die Abhängigkeit des spezifischen inneren Reibungskoeffizienten $\eta$ von der Konzentration eine Gleichung aufstellen von der Form:

$$\eta = 1 + a\ p.$$

Damit diese Formel die Beobachtungen möglichst gut wiedergibt, muss nach der Methode der kleinsten Quadrate sein:

$$a = \frac{\Sigma\ (\eta_i - 1)}{\Sigma\ p_i}$$

wobei $\eta_i$ die beobachteten Werte sind. So finden wir für **Jodkalium** folgende Formeln:

bei 15°: $\eta = 1 + 0{,}03442\ p$
bei 25°: $\eta = 1 + 0{,}03152\ p$
bei 35°: $\eta = 1 + 0{,}02681\ p$

und für **Jodnatrium:**

bei 15°: $\eta = 1 + 0{,}05391\ p$
bei 25°: $\eta = 1 + 0{,}05075\ p$
bei 35°: $\eta = 1 + 0{,}04888\ p$

Um nun ein Urteil zu gewinnen, wie weit die aus diesen Formeln berechneten Werte mit den beobachteten

Werten übereinstimmen, habe ich im folgenden die beobachteten mit den berechneten Werten verglichen und die Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten angegeben:

**Jodkalium.**

| | p | $\eta$ beob. | $\eta$ ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| bei 15° | 0,46 | 1,017 | 1,016 | — 0,001 |
| | 0,92 | 1,033 | 1,032 | — 0,001 |
| | 1,38 | 1,045 | 1,047 | + 0,002 |
| bei 25° | 0,46 | 1,017 | 1,015 | — 0,002 |
| | 0,92 | 1,031 | 1,029 | — 0,002 |
| | 1,38 | 1,039 | 1,043 | + 0,004 |
| bei 35° | 0,46 | 1,013 | 1,012 | — 0,001 |
| | 0,92 | 1,026 | 1,025 | — 0,001 |
| | 1,38 | 1,035 | 1,037 | + 0,002 |

**Jodnatrium.**

| | p | $\eta$ beob. | $\eta$ ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| bei 15° | 8,39 | 1,447 | 1,452 | + 0,005 |
| | 16,78 | 1,890 | 1,904 | + 0,014 |
| | 25,18 | 2,377 | 2,357 | — 0,020 |
| bei 25° | 8,39 | 1,422 | 1,426 | + 0,004 |
| | 16,78 | 1,840 | 1,851 | + 0,011 |
| | 25,18 | 2,293 | 2,277 | — 0,016 |
| bei 35° | 8,39 | 1,408 | 1,410 | + 0,002 |
| | 16,78 | 1,808 | 1,820 | + 0,018 |
| | 25,18 | 2,245 | 2,231 | — 0,014 |

Man bemerkt, dass die Differenzen bei KJ zuerst negativ und dann bei stärkeren Konzentrationen positiv sind; daraus würde hervorgehen, dass die Kurven eine ganz schwache Konkavität nach unten zeigen.

Ebenso sind bei NaJ die Differenzen erst positiv, dann negativ, woraus sich eine fast unmerkliche entgegengesetzte Krümmung ergeben würde.

Immerhin betragen die Abweichungen nie mehr als 1%, meist aber weniger, so dass die oben aufgestellten linearen Formeln mit sehr grosser Annäherung die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration ausdrücken.

## VI. Besprechung der Arbeit von Mühlenbein.

Nachdem es sich nun gezeigt hat, dass nicht einmal bei alkoholischen Lösungen von Elektrolyten Minima der innern Reibung auftreten, so erschien es nicht wahrscheinlich, dass solche Minima sogar bei alkoholischen Lösungen von Nichtelektrolyten vorkommen, wie dies von Mühlenbein[1]) vor kurzem gefunden worden ist; dadurch würde auch, wie der Verfasser mit Recht erwähnt, der Versuch von Arrhenius, die Reibungsminima der Salzlösungen durch elektrolytische Dissoziation zu erklären, einigermassen an Wahrscheinlichkeit verlieren.

Mühlenbein sagt über die von ihm beobachteten Minima S. 48 seiner Arbeit:

„Bemerkt wurde eine derartige Unregelmässigkeit „zuerst, als zum Vergleich mit dem Reibungswerte von „Nitrobenzol in Benzol und Methylalkohol auch der in „Aethylalkohol festgestellt wurde.

„Es ergab sich nämlich für die Reibung von 1/1 mol. „Nitrobenzol in $C_2H_5OH$ der Wert 0,9984, auf $\eta$ $C_2H_5OH$ „= 1 bezogen.

[1]) J. Mühlenbein, Über die innere Reibung von Nichtelektrolyten. Diss. Leipzig 1901.

„Dieser Wert fiel mir auf, weil nämlich Nitrobenzol „an sich den Reibungswert 2,0447 ($H_2O = 1$) besitzt, der „auf $\eta$ $C_2H_5OH$ umgerechnet 1,6047 ergibt."

Dieser eine Wert der innern Reibung, der das Minimum hier bedingt, weicht von der innern Reibung des Lösungsmittels nur um 0,16 % ab; die Beobachtungsfehler des von Mühlenbein benutzten Apparats sind aber, wie aus den mitgeteilten Resultaten hervorgeht, weit grössere. Ausserdem weisen die nach den Daten des Verfassers gezeichneten Kurven mehrfache Unregelmässigkeiten auf. Es erscheint auch auffallend, dass der Verfasser ausser den Werten auf S. 49 die Reibungswerte für Nitrobenzol bereits S. 19 einmal bringt und zwar verschieden von den eben erwähnten.

Aus diesen und den oben angeführten Gründen wiederholte ich einige seiner Versuche, da mein Apparat immerhin viel genauere Beobachtungen zuliess. Zunächst untersuchte ich alkoholische Lösungen von Nitrobenzol bis zu molekularer Konzentration bei 25,0° C. Die korrigierten Durchflusszeiten (t) und die relativen Reibungskoeffizienten ($\eta$) sind folgende:

| p | t | $\eta$ |
|---|---|---|
| 0 | 325,1 | 1 |
| 4,103 = 1/3 mol. | 324,1 | 0,9968 |
| 8,206 = 2/3 mol. | 323,8 | 0,9961 |
| 12,309 = 1/1 mol. | 323,7 | 0,9956 |

Da Nitrobenzol selbst viel zäher ist als Wasser ($\eta = 1{,}6$), so sieht man daraus, dass allerdings ein Minimum stattfinden muss.

Sonstige auffällige Schwankungen der innern Reibung treten jedoch nicht ein, vielmehr verlaufen die nach obigen Daten gezeichneten Kurven im übrigen regelmässig. Die beigegebenen Kurven (Tafel II) lassen den Unterschied der Resultate Mühlenbeins (a. a. O. S. 49) und der meinigen recht deutlich erkennen.

In den von Mühlenbein gegebenen Tabellen findet sich neben den beobachteten Werten die Angabe berechneter Werte; leider ist aber über die Art der Berechnung nichts angegeben; soweit ich gesehen habe, berechnet der Verfasser dieselben, indem er einen einzigen beobachteten Wert herausgreift und dann eine lineare Formel daraus berechnet. Dieses Verfahren ist natürlich sehr willkürlich und dürfte ziemlich zwecklos sein, da die Kurve der beobachteten Werte doch meist eine recht erhebliche Krümmung aufweist.

Durch einige weitere meiner Versuche wurde ebenfalls nachgewiesen, dass ein Minimum auch bei Mischungen von Allylsenföl und Alkohol stattfindet; es ergab sich nämlich, dass ein kleiner Zusatz von Alkohol die innere Reibung des Allysenföls erniedrigt, obwohl Allylsenföl eine kleinere innere Reibung ($\eta = 0{,}6$) besitzt als Alkohol ($\eta = 1$).

Durch meine genaueren Versuche hat sich also definitiv ergeben, dass auch bei alkoholischen Lösungen von Nichtelektrolyten Minima der innern Reibung vorkommen können.

Ein andres von Mühlenbein mitgeteiltes Verhalten schien mir noch der Nachprüfung wert zu sein; der Verfasser sagt nämlich auf S. 47 seiner Arbeit folgendes:

„Es sind die Fälle eines sogenannten Minimums der „Reibung nur spezielle Fälle einer allgemeinen Erscheinung, „dass nämlich irgend eine Eigenschaft einer Lösung bei „bestimmten Konzentrationen eine geringere Beeinflussung „durch den gelösten Stoff erfährt, als bei den beiderseits „zunächst liegenden Konzentrationen.

„In unseren Fällen muss also der gelöste Stoff den „Reibungswert der Lösung nicht notwendig so weit er„niedrigen, dass er unter den des Lösungsmittels sinkt, „sondern ein Minimum tritt auf, wie dies z. B. beim „o-Nitrotoluol sich zeigt, wenn zwischen zwei Reibungs„werten ein dritter liegt, welcher kleiner ist als diese „beiden."

Beim o-Nitrotoluol würde also die Kurve zuerst steigen, dann sinken und wieder steigen. Nun ist ein derartiger wiederholter Wechsel in den Eigenschaften einer Lösung mit fortschreitender Konzentration, ohne dass eine chemische Umwandlung stattfindet, sehr unwahrscheinlich; zudem wird bei Mühlenbein (a. a. O. S. 51) dieses Schwanken der inneren Reibung nur durch einen einzigen beobachteten Wert hervorgerufen, dessen Abweichung innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze liegt. Aus den angeführten Gründen untersuchte ich o-Nitrotoluol-Lösungen in absolutem Alkohol bis zu 10% und erhielt bei 15° C für:

das Lösungsmittel: $t = 324{,}8$
5% o-Nitrotoluol in Alkohol: $t = 326{,}8$
10% „ „ „ : $t = 328{,}2$.

Die innere Reibung nimmt also, wie zu erwarten war, mit der Konzentration stetig zu und ein Minimum ist hier nicht vorhanden. —

## Resultate.

Die wichtigsten Ergebnisse vorliegender Abhandlung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Verwendung gebogener Kapillaren zur Bestimmung der inneren Reibung ist auch bei relativen Messungen nicht einwandfrei.

2. Es wurde experimentell bestätigt, dass Röhren mit elliptischem Querschnitt dieselben Resultate liefern, wie Röhren mit kreisförmigem Querschnitt.

3. Lösungen von Salzen in Alkoholwassergemischen mit wenig Alkohol verhalten sich in Bezug auf innere Reibung ähnlich wie die wässrigen Lösungen.

4. Lösungen in absolutem (oder nahezu absolutem) Alkohol zeigen ein anderes Verhalten als wässrige Lösungen.

Im besonderen ergab sich hier:

a) die innere Reibung von Alkohol wird stets durch Salzzusatz erhöht.

b) die Formel von Arrhenius ($\eta = A^x$) ist nicht anwendbar; in wenigen Fällen (bei $CaCl_2$ und LiCl) liefert sie nur angenähert richtige Werte; bei den Lösungen von NaJ und KJ besteht nahezu eine lineare Relation zwischen Konzentration und innerer Reibung.

c) bei den Salzen der I. Sprung'schen Gruppe nimmt der (die innere Reibung vergrössernde) Einfluss der Konzentration ab mit zunehmender Konzentration und mit zunehmender Temperatur.

5. Es wurden mehrere Versuche von Mühlenbein nachgeprüft; einige seiner Resultate wurden bestätigt, einige erwiesen sich als ungenau.

---

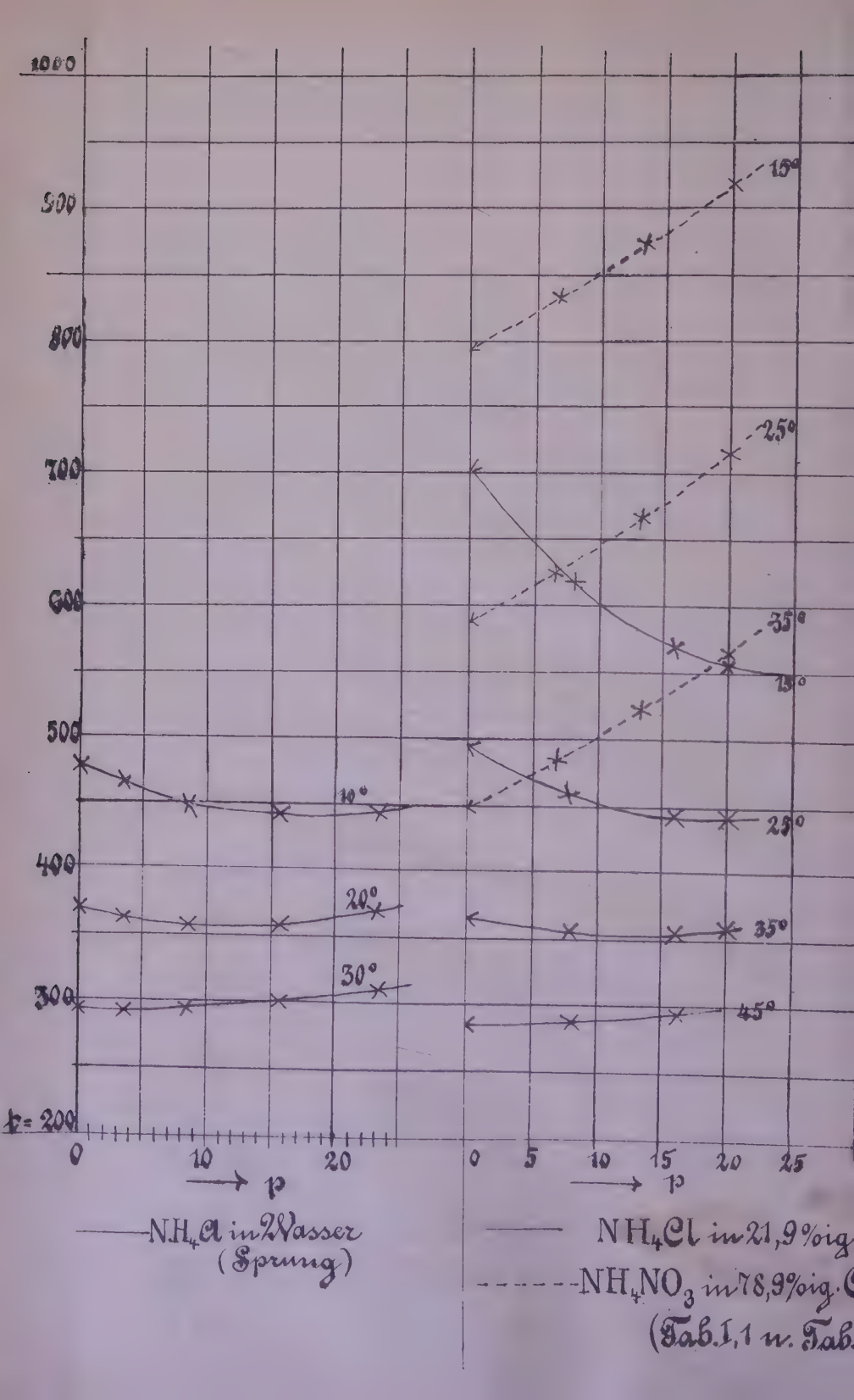
Die Untersuchungen zu vorstehender Arbeit wurden im physikalischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es liegt mir noch die angenehme Pflicht ob, Herrn Professor Dr. E. Wiedemann für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes liebenswürdiges Interesse an derselben meinen besten Dank auszusprechen. Auch Herrn Professor Dr. G. C. Schmidt bin ich, besonders für seine freundliche Anleitung bei Ausführung der chemischen Analysen, zu wärmstem Danke verpflichtet.

Für die gütige Gewährung des zur Vollendung dieser Arbeit erbetenen Dienstesurlaubs möchte ich mir erlauben der hohen K. Staatsregierung ehrerbietigst zu danken.

# Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Gotthilf Heinrich Haffner, protestantischer Konfession, wurde am 10. Jan. 1874 in Zeilitzheim (Unterfranken) geboren als Sohn des K. Pfarrers Martin Haffner und dessen Ehefrau Katharina Haffner geb. Kalb. Er absolvierte 1893 das Gymnasium zu Bayreuth, studierte in Erlangen und München Mathematik und Physik, in den ersten drei Semestern auch Theologie; bestand 1895 das erste und 1897 das zweite Staatsexamen für das Lehramt in Mathematik und Physik. Ostern 1898 wurde er dem K. hum. Gymnasium Fürth als Assistent beigegeben und 1. Januar 1900 zum K. Gymnasiallehrer daselbst ernannt.



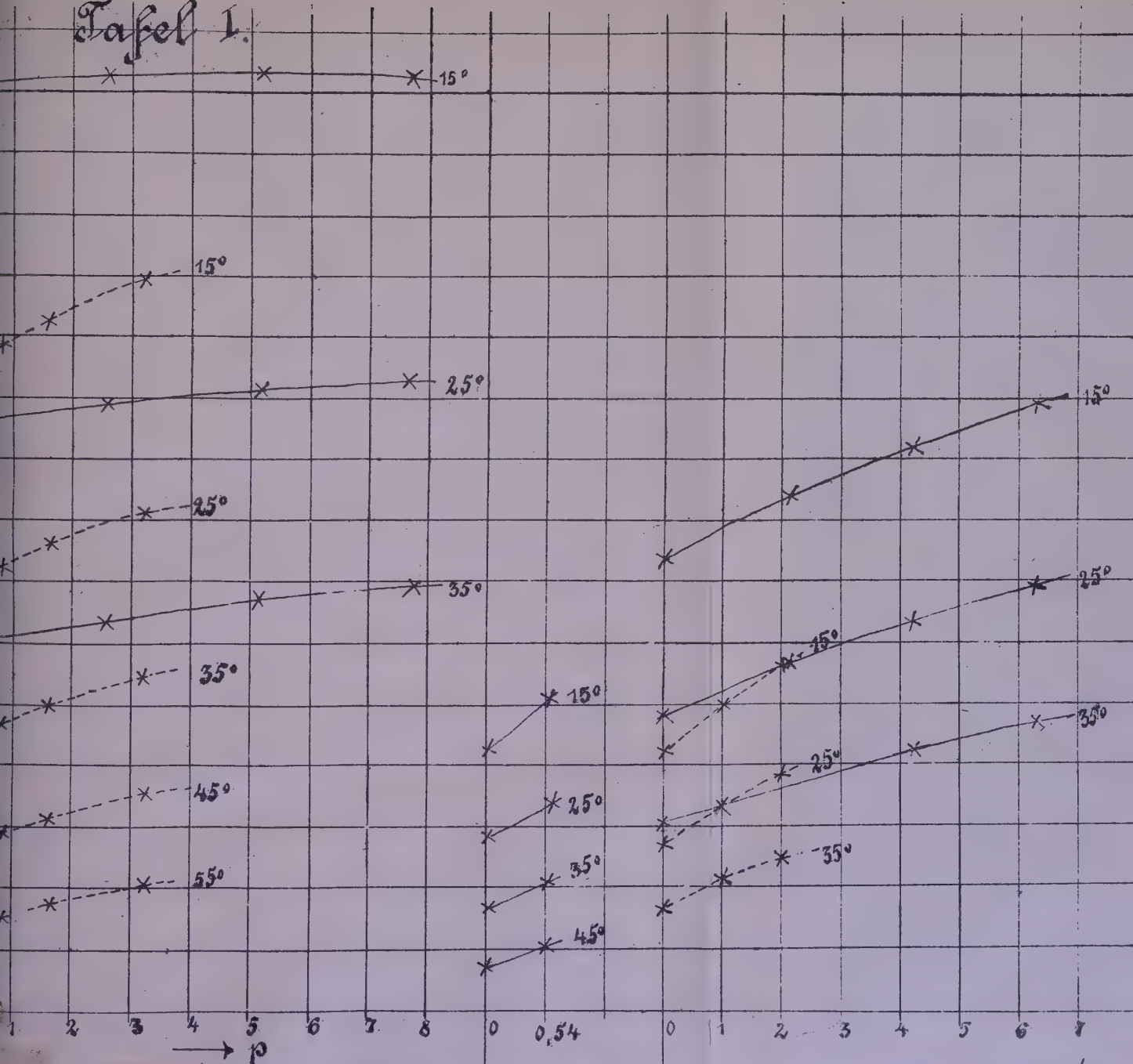

——— $NH_4Cl$ in Wasser (Sprung)

——— $NH_4Cl$ in 21,9%ig.

- - - - - - $NH_4NO_3$ in 78,9%ig.

(Tab. I, 1 u. Tab.

# Tafel 1.

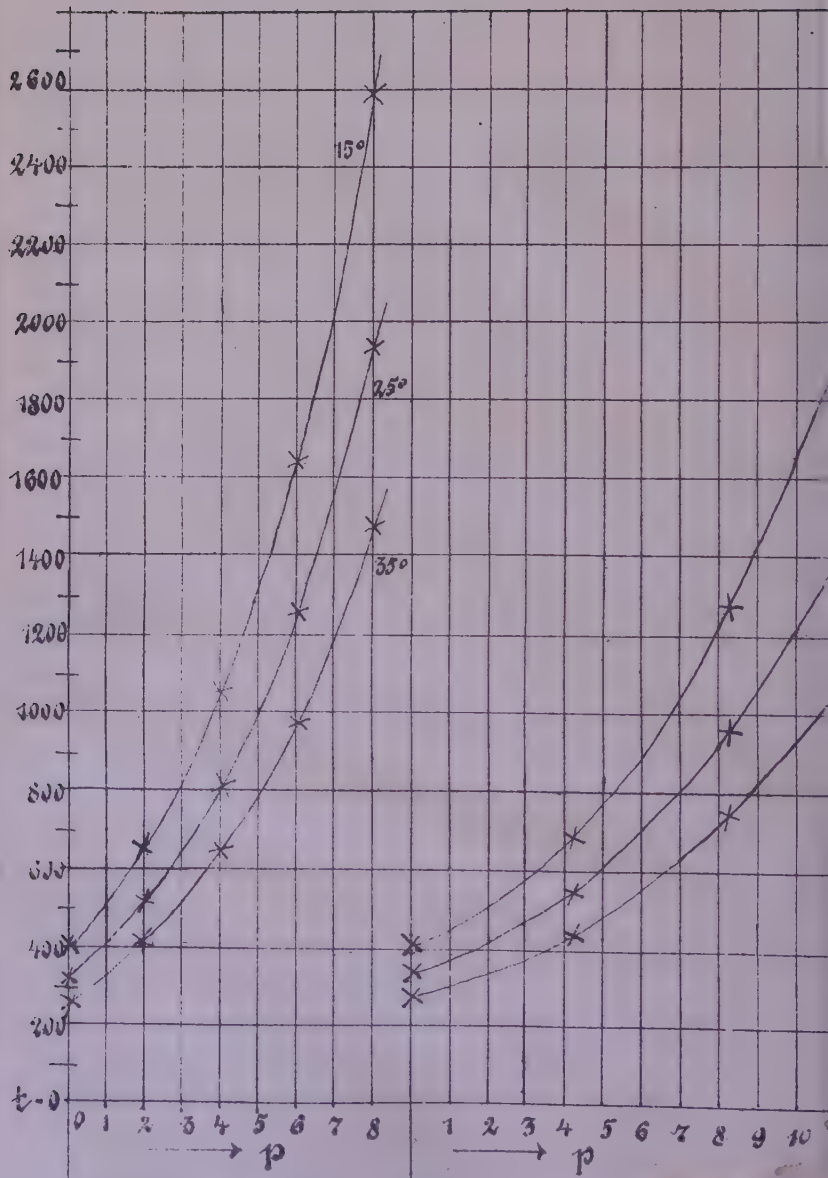



—— $NH_4Cl$ in 66,19% ig. Alk. (T. 1, 2)
- - - - $NH_4Cl$ in 82,9% ig. Alk. (T. 1, 3)

—— $NH_4Cl$ in abs. Alk. (Tab. 1, 4.)

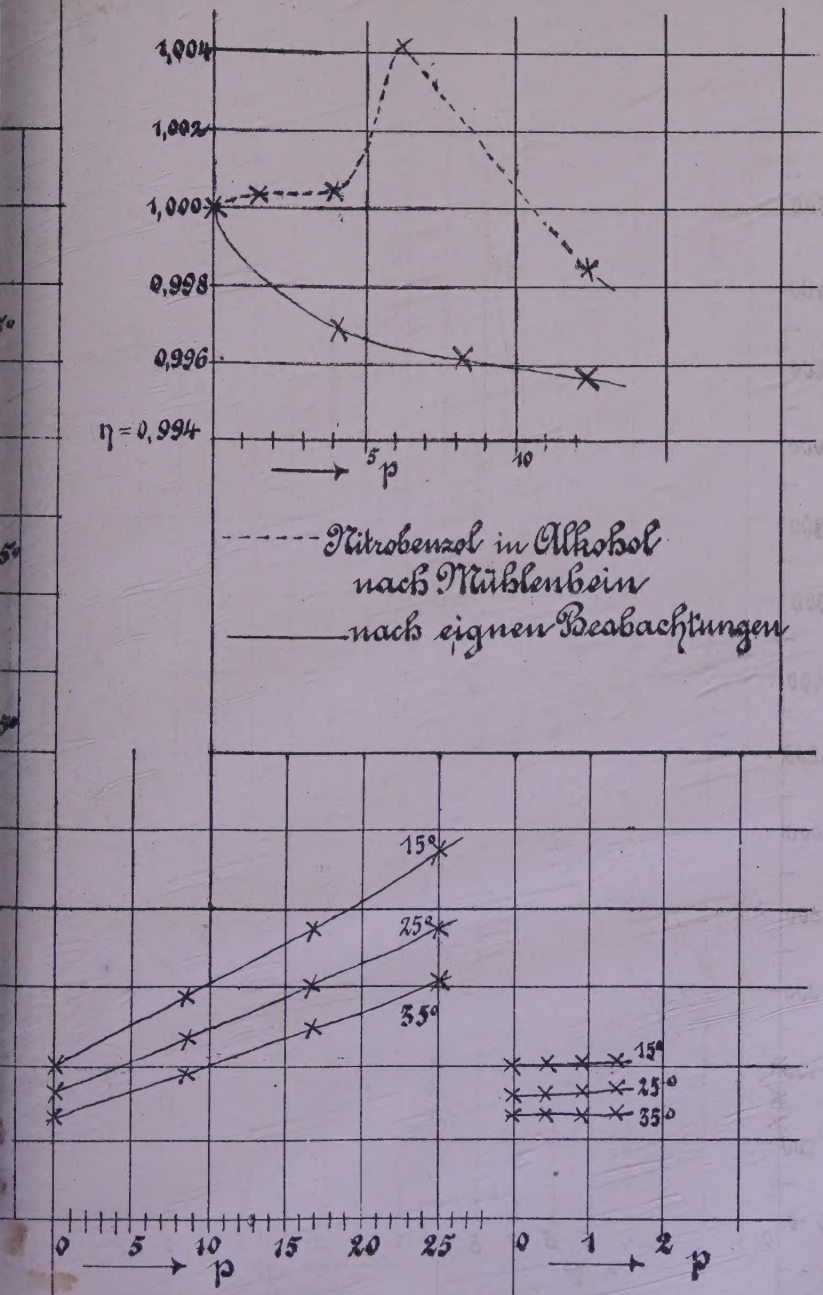
—— $NH_4NO_3$ in 91,1% ig. Alk. (T. 1, 2)
- - - - $NH_4NO_3$ in absol. Alk. (T. 1, 3)

Tafe




LiCl in abs. Alk.

$CaCl_2$ in abs. Alk.







NaJ in abs. Alk.

KJ in abs. Alk.